Kohlungsvorgänge bei einigen Platinmetallen und beim Kobalt.

(Das Verhalten von Palladium, Rhodium, Platin und Kobalt gegen Methan bei höheren Temperaturen, sowie einige Gelegenheitsbeobachtungen).

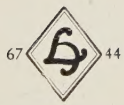
INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. Westf.

vorgelegt von

Norbert G. Schmahl

aus Trier.



Gedruckt in der Dissertations-Druckerei Heinr. & J. Lechte / Emsdetten (Westf.)

1 9 3 4

Dekan: Herr Professor Dr. Eitel

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. h. c. Dr. h. c. Schenck.

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juni 1933.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547224_0015

Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Literaturübersicht und Problemstellung.	2
II. Ergebnisse bei der Kohlung von Palladium, Rhodium und Platin (mit Besprechung der Röntgenfilme).	4
III. Ergebnisse bei der Kohlung von reinen Kobalt und von Kobalt mit Magnesiumoxyd.	10
IV. Ergebnisse von Gelegenheitsbeobachtungen:	12
1. Eine Reaktion von Metallnitraten mit Ameisensäure zur Bildung von Metallformiaten,	
2. Bildung eines Eisenoxydgels, das die Erscheinungen der Thixotropie zeigt,	13
3. Untersuchung von Rhodiumhaaren,	14
4. Bildung von Palladiumamalgam,	15
V. Versuchseinzelheiten, Herstellung der Bodenkörper,	16
VI. Zusammenfassung.	18
VII. Tabellen.	19

Einleitung.

Vor einiger Zeit ist zum Studium der Metallkarbide eine neue Methode ausgearbeitet worden. Es ist das die Methode der isothermen Aufkohlung von Metallen mit Methan[1]). Nach einer eingehenden Prüfung am System Eisen-Kohlenstoff wurde sie mit bestem Erfolg verwendet bei der Untersuchung der Systeme C—Cr, C—W, C—Mo und hat zur Auffindung einiger neuer Karbide geführt. Wenn auch seitdem Arbeiten von Westgreen und Mitarbeitern[2]) zu teilweise abweichenden Ergebnissen geführt haben, so bleiben die Ergebnisse des isothermen Aufbaues davon vollkommen unberührt. Denn es ist wohl denkbar, daß außer den Karbiden, die auf die erstgenannte Weise gefunden wurden, und an deren Existenz kein Zweifel möglich ist, noch andere existieren. Alle stabilen Karbide haben eine niedrige CH_4—H_2 Gleichgewichtslage. Liegen also mehrere, sehr stabile Karbidphasen vor, so versagen manchmal die analytischen Methoden der CH_4—H_2 Bestimmung. (Für $CH_4 > 0{,}1\%$). Auf diese Weise können — meistens relativ kohlenstoffarme Kohlenstoffverbindungen sich der Beobachtung entziehen. Man darf also nicht erwarten, daß alle in einem System möglichen Karbide im Verlaufe des Methanaufbaues auftreten müssen.

Es war anzunehmen, daß auf dem angegebenen Wege ein altes Problem seiner Erklärung näher gebracht werden könnte, das Problem der Kohlung der Platinmetalle. Unter ihnen findet naturgemäß das größte Interesse das Verhalten von Platin, Palladium, und Rhodium gegen Kohlenstoff. Zur Orientierung über die Frage: Wie verhalten sich die Metalle gegen Kohlenstoff — gibt es ein vorzügliches Hilfsmittel. Das ist die Regel von Gunnar Hägg[3]) über die Karbide der Uebergangselemente. Diese besagt: Ist das Verhältnis der Atomradien: Kohlenstoff zu Metall kleiner als 0,59, so werden im Falle einer Verbindungsbildung Einlagerungskarbide gebildet. Für die genannten Metalle gilt: $\frac{C}{Pt} = 0{,}56$; $\frac{C}{Pd} = 0{,}56$; $\frac{C}{Rh} = 0{,}58$. Bei der Anwendung der Regel von Hägg ist darauf hinzuweisen, daß der Radius des Kohlenstoffatoms keine strenge Konstanz zeigt[3])[2]) sowohl für Einlagerungskarbide wie

---

[1]) Schenck, Kurzen u. Wesselkock: Zt. f. anorg. Ch. 1931 (203) 159.
[2]) Jacobson u. Westgreen: Zt. f. phys. Chem. (B) 1933 (20).
[3]) G. Hägg, Zt. f. phys. Chem. (B) 12 (1931) 33.

für alle übrigen; z. B. Atomradius C für Ni_3C: 0,63; für Martensit: 0,55. Es folgt nun aus obigen Zahlenverhältnissen, daß für konstanten Atomradius von C (0,77) Einlagerungskarbide der genannten Metalle möglich sind (bei den Platinmetallen kommt auf Grund der angeführten Werte in erster Linie die Bildung von Einlagerungskarbiden in Frage).

Die isotherme Kohlung wurde außer bei den genannten Metallen durchgeführt bei reinem Kobalt und bei Kobalt, das in Magnesiumoxyd fein verteilt war. Das Ziel dieser letztgenannten Untersuchung ergibt sich aus der Literaturübersicht.

I. Literaturübersicht.

Die erste Beobachtung, die sich auf die Kohlung der Platinmetalle bezieht, stammt aus dem Jahre 1824 von F. Wöhler[4]). Er bemerkte, daß Palladium als Schwamm und als Blech in der Alkoholflamme berußt wird und sich mit einer dicken Schicht Kohle bedeckt. „Palladiumschwamm schwillt dabei zu dem Mehrfachen seines Volumens auf". Verbrennt man die Schwämme von Kohle, so bleibt ein feines Skelett von Palladium zurück*). Die Erklärung des erwähnten Vorgangs sieht Wöhler 1876 in dem damals von Graham beobachten Lösungsvermögen des Palladiums für Wasserstoff. Also faßt er die Kohlenstoffabscheidung auf als eine katalytische Spaltung der kohlehaltigen Gase[5]). „Daß nicht die Affinität des Palladiums die Ursache der Wirkungen sein könne, geht schon daraus hervor, daß es beim Schmelzen in einem Kohletiegel keinen Kohlenstoff aufnimmt". Auf die zweite Mitteilung Wöhlers hin beschäftigt sich Th. Wilm[6]) eingehend mit der Einwirkung von Leuchtgas auf Palladium, Rhodium und Platin. Seine Versuchsanordnung war beim Palladium so, daß Palladium in einem Tiegel mit aufgelegtem Deckel mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erhitzt wurde. Wilm findet dann eine starke Kohleabscheidung in merkwürdigen Formen. „Dieser Kohlenstoff hinterläßt nach dem Verbrennen keine Spur eines Palladiumskeletts. Eine Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Palladium, sowie eine Volumenänderung wurden niemals beobachtet". Ganz anders verhält sich das Rhodium, wenn man es in einer Kugelröhre in Leuchtglas glüht. Es findet keine Kohleabscheidung in der Umgebung des Metalles statt, sondern der Kohlenstoff wird vom Metall selbst aufgenommen unter Volumenvermehrung auf das drei- und vierfache. Ein quantitativer Versuch ergab

---

*) Im Jahre 1876 (2. Veröffentlichung) stellt Wöhler fest: „Auf Sumpfgas ist Palladium ohne alle Wirkung".

[5]) F. Wöhler, Ber. 9 (1876) 2, 1713.

[6]) Th. Wilm, Ber. (1881) 1874.

eine Gewichtszunahme von 13,46%. Beim Ueberleiten von Luft oder Sauerstoff über das glühende Präparat verbrennt nach seinen Angaben nur ein kleiner Teil des Kohlenstoffs, sodaß noch eine restliche Gewichtszunahme von 11,22% bleibt. Die Untersuchungen Wilms ergaben beim Platin folgendes: Platinschwamm zeigt erst nach langem Erhitzen in Leuchtgas eine Schwärzung an den Rändern, während die Mitte grau bleibt[6]). „Es scheint demnach, daß das Platin den Kohlenstoff durch bloße Kontaktwirkung aus dem Leuchtgas frei macht, denselben aber, ohne sich mit ihm wie das Rhodium enger zu verbinden, einfach in seinen Poren ablagert oder verdichtet, ohne dabei sein Volumen im geringsten zu ändern". — Zu erwähnen ist noch eine Arbeit von Boussingault[7]), der zeigt, daß Platin, Palladium, Iridium und Ruthenium selbst bei hoher Temperatur sich nicht mit Kohlenstoff verbinden. Bei hohen Temperaturen arbeitete auch Moissan[8])[9]), der in seinem Buch: „Der elektrische Ofen" seine Ergebnisse kurz zusammengefaßt mitteilt. „Im Moment, wo Platin zu sieden beginnt; löst es Kohlenstoff, welchen es als Graphit vor seinem Erstarrungspunkt ausscheidet". „Iridium, Palladium und Rhodium geben dasselbe Resultat". Beim Platin sind noch zwei Arbeiten zu erwähnen und zwar die eine von Zeise[10]) (1840) und die andere von Schützenberger[11]) (1881), die beide auf ganz verschiedenen Wegen zu einem Stoff kommen, den sie als Karbid PtC_2 ansehen. Zeise gelangt zu seinem Produkt im Rahmen einer größeren Arbeit über „Azechlorplatin", einem Kondensationsprodukt von Azeton mit Platinchlorid. Wenn er diesen Stoff, der gelbe Kristalle bildet, trocken destilliert, dann bleibt ein Produkt zurück, das nach seinen Angaben der Zusammensetzung PtC_2 entspricht. Eine derartige Verbindung erwähnt auch Schützenberger[11]). „Beim Ueberleiten von $(CN)_2$ über stark erhitztes Platinblech bildet sich PtC_2, indem der Stickstoff verflüchtigt wird". Leider fehlen alle näheren Angaben über seine Versuche.

Die einzige Arbeit, die in neuerer Zeit über die Kohlung der Platinmetalle vorliegt, ist die Arbeit von Mylius und Hüttner[12]): „Platin und Leuchtgas". In dieser wird der Einfluß von Zusätzen zum reinen Platin auf die Haltbarkeit in kohlenden Atmosphären vorwiegend empirisch bestimmt. Unter den von Mylius und Hüttner ausgeführten Untersuchungen ist eine in diesem Rahmen von besonderem Interesse. „Beim Erhitzen von Pt_2CS_2 im Wasserstoffstrom hinterbleibt nach

---

[7]) Boussingault, Ber. *9* (1876) 1. 503.
[8]) H. Moissan, C. r. *123* (1896).
[9]) H. Moissan, Der elektrische Ofen. Deutsche Ausg. 1900.
[10]) Zeise, Liebigs Ann. *33* (1840) 49.
[11]) Schützenberger, Bull. soc. Chim. *(2)* 35, (1881), 355.
[12]) Mylius u. Hüttner, Zt. f. anorg. Chem. *95* (1916) 257.

anfänglich lebhafter Entwicklung von H_2S ein amorpher Rückstand. Dieser enthält neben einem großen Teil des Kohlenstoffs noch ein wenig Schwefel und ist als karbidähnliche Masse zu bezeichnen".

Diese Zusammenstellung dürfte wohl alles umfassen, was über die Kohlung der Platinmetalle bekannt ist. Zwischen diesen verschiedenen Angaben Klarheit zu schaffen, war die Aufgabe des ersten Teils dieser Arbeit. Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Kohlung des Kobalts. Dazu ist zu bemerken, daß es sich hier handelt um ergänzende Versuche zu langjährigen, exakten Untersuchungen, die R. Schenck mit seinen Schülern und Mitarbeitern angestellt und in der Zeitschrift für anorganische Chemie veröffentlicht hat. Die Ergänzung betrifft einmal den isothermen Aufbau des Kobaltkarbids im Bereich geringer Kohlenstoffkonzentrationen zur Kontrolle des Kobalt-Kohlenstoff-Diagramms, das bei niederen Temperaturen nur durch Extrapolation bekannt ist. Diese Extrapolation ist von R. Schenck[13]) auf Grund von Gleichgewichtsuntersuchungen am System Kobalt-Kohlenstoff-Wasserstoff aufgestellt worden. Durch einen Querschnitt durch das Diagramm bei 710° C — den isothermen Aufbau — sollte die Richtigkeit der Extrapolation nachgeprüft werden. Eine weitere Aufgabe war die Untersuchung des Einflusses von Magnesiumoxyd auf diesen isothermen Aufbau, wie er in analoger Weise bei Eisen und Wolfram von Schenck[14]), Kurzen und Wesselkock beobachtet worden ist.

Weiterhin soll noch berichtet werden über eine Reihe von Beobachtungen und Untersuchungen, die im Verlaufe der Arbeit, wenn auch nicht in äußerem, so doch in ursächlichem Zusammenhang mit den Kohlungsversuchen entstanden sind.

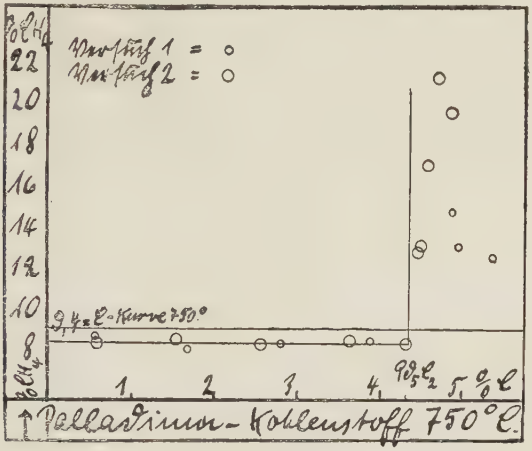
Ueber die Versuchsmethodik bei den Gleichgewichtsuntersuchungen (Kohlungen) kann hier ganz hinweg gegangen werden mit dem Hinweis auf die Arbeit von Schenck[1]), Kurzen und Wesselkock. Weitere wichtige Einzelheiten finden sich in den Dissertationen Kurzen[15]) und Klas[16]). Die Gasanalysenmethode zur Bestimmung von CH_4—H_2 Gemischen wird beschrieben bei Schenck und Dingmann[17]).

II. Ergebnisse bei der Kohlung von Palladium, Rhodium und Platin.

Zur Nachprüfung der sich teilweise stark widersprechenden Angaben aus der Literatur und zur Klärung der Frage,

[13]) R. Schenck, u. H. Klas, Zt. f. anorg. Chem. *178* (1929) 146.
[14]) R. Schenck, Kurzen u. Wesselkock, Zt. f. anorg. Chem. *206* (1932) 273.
[15]) F. Kurzen, Dissert. Münster 1932.
[16]) H. Klas, Dissert. Münster 1927.
[17]) R. Schenck u. Th. Dingmann, Zt. f. anorg. Chem. *209* (1932) 1.

welcher Art die entstehenden Produkte seien, schien kein Verfahren mehr geeignet als der quantitative, isotherme Aufbau mit Methan. Dieser Aufbau besteht darin, daß bei genau konstant gehaltener Versuchstemperatur genau gemessene Mengen Methan auf das zu untersuchende Metallpräparat gegeben werden. Dies zerfällt, wie bekannt: $CH_4 \rightleftarrows C + 2H_2$. Der frei werdende Kohlenstoff kann sich entweder mit dem Metall zu einem Karbid (oder auch zu einer festen Lösung) verbinden oder er scheidet sich elementar ab als Graphit. Ob sich nun Karbid (bzw. feste Lösung) gebildet hat oder ob eine Graphitabscheidung eingetreten ist, wird an der Gleichgewichtslage d. h. an dem Methangehalt der Gleichgewichtslage erkannt. Bei der vorliegenden Untersuchung traten nun gänzlich unge-

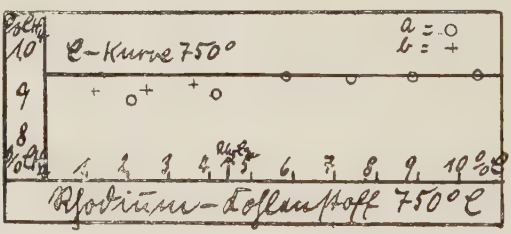


wöhnliche Verhältnisse auf insofern, als die Gleichgewichtslage über Palladium und Rhodium gegenüber der rein thermischen Spaltung (Graphitabscheidung) nur wenig differierte. Und zwar so wenig, daß man nach den bisherigen langjährigen Erfahrungen im hiesigen Institut nicht auf das Vorliegen einer veränderten Bodenphase schließen durfte. Da kam ein neues Erkennungszeichen für das Vorliegen veränderter Verhältnisse zu Hilfe und das war die abnorm große Zerfallsgeschwindigkeit des Methans über Palladium. Derartig große Zerfallsgeschwindigkeiten kennen wir sonst nur bei den allerstabilsten Karbiden. Auf Grund dieses Kennzeichens wurden die Versuche beim Palladium fortgeführt und es gelang, ein plötzliches fast vollständiges Aufhören des Umsatzes festzustellen bei einer Zusammensetzung des Bodenkörpers, die ziemlich genau dem Verhältnis Pd_3C_2 entspricht. Dieses Aufhören war so vollständig, daß Gase mit 20—30 % Methan nach 6 Tagen nur wenig verändert aus dem Reaktionsraum entnommen werden konnten und daß dadurch vorübergehend auf die Existenz einer höher-kohlenstoffhaltigen Phase

geschlossen werden mußte (Abbildung!). Diese geringe restliche Umsetzungsgeschwindigkeit entspricht einer reinen Wandkatalyse des Reaktionsraumes.

Eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit zeigt das gekohlte Palladium. Es hat seine Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren, qualitativ und quantitativ beibehalten. Nach Beendigung einer Kohlung wurde die Temperatur gesenkt und dann die Wasserstoffaufnahme des Präparates gemessen. Sie betrug bei 52° C: 0,64 Atom H auf 1 Atom Pd bei 647,9 mm. Hoitsema[19]) fand 0,62 Atom bei 582,3 mm 50° (die Temperatur wurde mit Thermoelement gemessen, wodurch die Abweichung vielleicht erklärt wird, Einzelheiten der Durchführung in V.).

Beim Rhodium war die Reaktionsgeschwindigkeit nicht ganz so groß wie beim Palladium, doch entspricht sie noch immer der eines sehr stabilen Karbides. Eine wesentliche Abnahme der Umsetzungsgeschwindigkeit wurde im Verlauf der Kohlung nicht beobachtet, obschon das Rhodiumpräparat am Schluß des Versuches sein Gewicht mehr als verdoppelt hatte. Das entspricht dem Verhältnis 1 Atom Rh. auf 8 Atom C. Dies sei deswegen besonders bemerkt, da vorübergehend an einer Analogie zu den Fredenhagenschen[20]) Graphitalkaliverbindungen gedacht wurde. Doch zeigen die Röntgenaufnahmen (die im folgenden besprochen werden), daß eine derartige Analogie nicht in Frage kommt. Andeutungen für ein Karbid wurden nicht gefunden, obschon die Versuche bei 650, 750 und 850° durchgeführt wurden (man könnte die anfängliche geringe Erniedrigung der Analysenwerte in diesem Sinne deuten, siehe auch unter Tabellen).



Bezüglich der Oxydierbarkeit des gekohlten Rhodiums hatte Th. Wilm[6]) nähere Angaben gemacht, die einer Kontrolle unterzogen wurden. Es ergab sich in Uebereinstimmung mit Wilms, daß nach dem Oxydieren in reinem Sauerstoff eine restliche Gewichtszunahme gefunden wird. Nun ist Wilms der Ansicht, diese bestehe in unverbranntem Kohlenstoff, während sich zeigen ließ, daß an Stelle des Kohlenstoffs Sauerstoff

[19]) Hoitsema, Zt. f. phys. Chem. (A) *17* (1895) 1.
[20]) Fredenhagen, Zt. f. anorg. Chem. *158* (1926) 249.

getreten war. Jedenfalls bleibt bestehen, daß gekohltes Rhodium nur schwer durch Oxydation zu entkohlen ist. Nach 15 stündigem Glühen in reinem Sauerstoff bei 900—1000° C. scheint aller Kohlenstoff entfernt und teilweise durch Sauerstoff ersetzt zu sein. (6,36% Gewichtsüberschuß über das Gewicht reinen Metalls). Die Farbe des Präparates 50% Rh—50% C. war vor dem Glühen tiefschwarz, nach dem Oxydieren hellgrau. Dieser graue Stoff wurde zuerst in der Kälte mit strömendem Wasserstoff behandelt. Da in der Kälte keine Einwirkung des Wasserstoffs beobachtet wurde, wurde das Präparat in einem Silitofen wenig angeheizt. Nach ganz kurzer Zeit war ein Verschlucken großer Mengen Wasserstoff zu beobachten; bei der nächsten Wägung war das ursprüngliche Gewicht des Metalles genau wieder erreicht. Dieser Gewichtsverlust kann deshalb kein Kohlenstoff sein, weil bei der niedrigen Temperatur, die der Ofen hatte, eine Reaktion zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff überhaupt nicht messbar sein kann. Eine so heftige Reaktion kann nur die Reduktion des Oxydes sein. Bei einer neuen Oxydation des Präparates schlug die Farbe der reduzierten Masse wieder um und nahm ähnliche Mengen Sauerstoff auf wie vorher (vergl. A. Gutbier[21]).

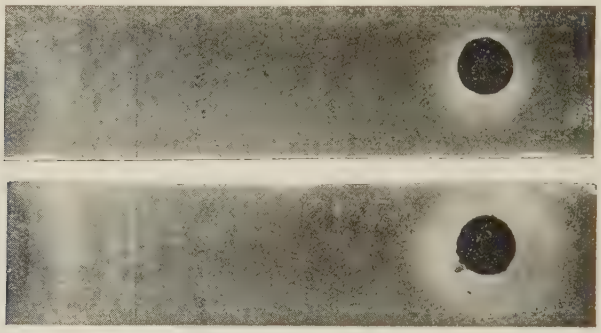
Das Platin erwies sich auch hier als das edelste unter den Metallen seiner Gruppe, wie es in seiner Stellung im periodischen System neben Gold begründet liegt. Es zeigte eine Umsetzungsgeschwindigkeit wie die rein thermische Methanspaltung. Man muß hier mit Wilm eine reine Oberflächenkatalyse annehmen. Das geht auch daraus hervor, daß sich das Platin oberflächlich mit Kohlenstoff bedeckt hatte und nahe der Oberfläche die Poren damit ausgefüllt waren. Außerdem war das Schiffchen vollständig geschwärzt. Im Gegensatz dazu war bei allen Rhodiumpräparaten der Kohlenstoff restlos aufgesaugt und das Präparat aus seinem Schiffchen herausgequollen. Das Schiffchen selbst war vollständig weiß geblieben.

Beim Palladium trat eine geringe Schwärzung des Schiffchens auf, nachdem der Bodenkörper mit Kohlenstoff gesättigt war.

Um nun einen weiteren Einblick in die Struktur der beschriebenen Kohlungsprodukte zu erhalten, wurden sie der Röntgenanalyse unterworfen. Es wurden Aufnahmen gemacht von: Palladium rein, Palladium gesättigt mit Kohlenstoff (4,4%), Rhodium rein, Rhodium mit 17;5% C und Rhodium mit 50% C, Platin rein und Platin auf verschiedene Weise mit kohlenden Gasen behandelt. Alle Aufnahmen wurden mit Cu-K-Strahlung ausgeführt, die hier genannten in einer Böhm-

[21]) A. Gutbier, Zt. f. anorg. Chem. *95* (1916) 225. Die Einwirkung von Sauerstoff auf Rhodium.

Kamera. Beim System Palladium-Kohlenstoff zeigte sich nach der Kohlung ein stark verändertes Röntgenbild.



An Stelle der einfachen Linien des kubisch flächenzentrierten Gitters sind Doppellinien getreten. Das deutet auf eine starke Gitterdeformation, vielleicht sogar auf eine Erniedrigung der Kristallsymmetrie.

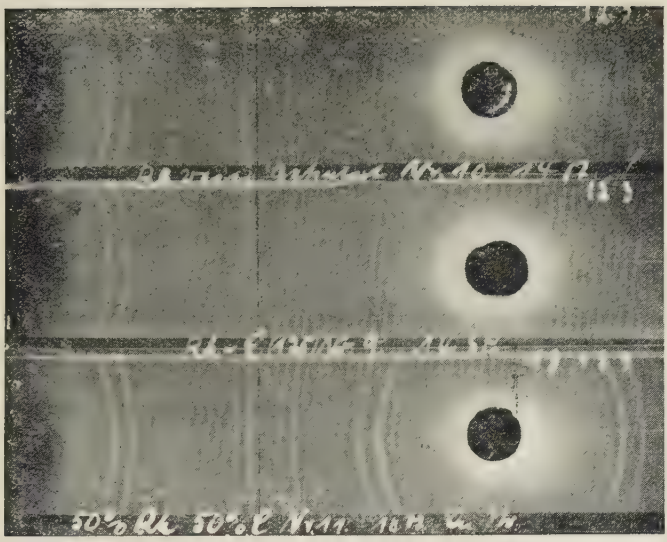
Beim Rhodium ergaben sich, wie erwartet, völlig andere Verhältnisse. Die drei Aufnahmen zeigten unter sich keine großen sichtbaren Verschiebungen. Doch ergab die genaue Ausmessung der Filme eine regelmäßige, wenn auch geringe Veränderung der Linienabstände. Dies deutet auf eine geringe Aufweitung des Rhodiumgitters, die hervorgerufen wird durch das Eintreten von Kohlenstoffatomen in die Lücken des starren Rhodiumgitters. Diese in das Gitter eingetretenen Kohlenstoffatome wirken dann vermutlich als Keime zur Abscheidung neuen Kohlenstoffs. Daß tatsächlich eine Kristallitverkleinerung eingetreten ist, beweisen die stark verwaschenen Linien bei der Aufnahme des Präparates 50% Rh—50% C.

Tabelle I.

I = Rhodium rein
II = Rh-C enthält 17,5 % C
III = Rh-C enthält 50 % C

	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
I		3 69	4,13	4,80	6,22	6 99	7,48	8,45	8,91	10,79	12,37	12,98
II		3,6)	4,15	4,79	6,22	6,98	7,45	8,44	8,88	10,77	12,35	12,95
III	2,59	3,65	4,10	4,76	6,17	6,94	7,41	8,42	8,87	10,75	12,35	12,95

* Bei einem gekohlten Palladium, das aus Palladiummoor im strömenden Methan bei etwa 750° hergestellt war, blieben die neuen Linien aus. (das Präparat war im strömenden Methan angeheizt und abgekühlt worden und 2 Stunden auf 750° gehalten worden.) Es hat hier nur katalytische Methanspaltung stattgefunden, die nicht bis zum Gleichgewicht führte. Das ist hervorgerufen durch die Oberflächenaktivität des Palladiummoors und dadurch, daß reines strömendes Methan in diesem Falle nicht verwendet werden darf.



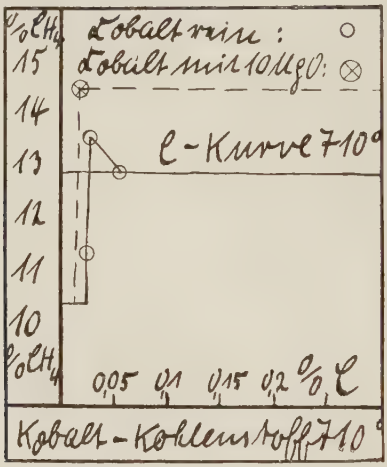
Die praktische Folge dieser Tatsache muß dann sein, daß man ein Rhodiumblech durch Kohlung mit Methan zur vollständigen Korrosion bringen kann. Der erste Versuch in dieser Richtung schien dies zu widerlegen. Das beruhte jedoch nur auf der Bildung eines Kohlenüberzuges auf dem Blech. Durch Auflockerung der Oberfläche durch Wasserstoff konnte die Kohlung mehrmals wieder erheblich gefördert werden, sodaß tatsächlich festes Rhodiumblech durch genügend lange Behandlung mit Methan und Wasserstoff zum Zerfall zu bringen sein sollte. Daß der auf die beschriebene Art und Weise im Rhodium fein verteilte Kohlenstoff erst bei großen Konzentrationen zur Ausbildung eigener Netzebenen kommt, ist leicht verständlich. So erklärt es sich, daß erst bei der größten, hergestellten Kohlenstoffkonzentration die erste, sonst sehr starke Graphitlinie zum Vorschein kommt. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß Graphit immer viel schwächere Interferenzen gibt als jedes Metall. Vielleicht läßt sich die Erscheinung auch als interkristalline Korrosion deuten.

Beim Platin verliefen die Röntgenaufnahmen bei verschieden hergestellten Präparaten ohne Ergebnis. Durch die Schwierigkeit, Kohlenstoff in die Präparate hineinzubringen, blieben die Kohlenstoffgehalte so niedrig, daß immer nur Interferenzen des reinen Platins gefunden werden konnten und auch tatsächlich gefunden wurden. Wenn tatsächlich das Karbid PtC_2 existieren sollte, so muß es sich durch eine Röntgenaufnahme der beschriebenen Körper nachweisen lassen. Die Herstellung und Untersuchung dieser Körper war vor Abschluß der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchführbar.

In Anbetracht der Tatsache, daß Palladium und Rhodium so energisch mit Methan reagieren, läßt sich vermuten, daß auch das diesem benachbarte Ruthenium mit Kohlenstoff reagiert.

III. Ergebnisse bei der Kohlung von reinem Kobalt und von Kobalt mit Magnesiumoxyd.

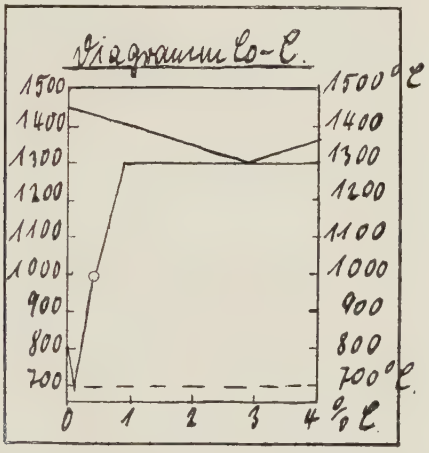
Wie schon unter I. erwähnt, handelt es sich bei den Zementierungsversuchen beim Kobalt um die Nachprüfung des extrapolierten Teiles des Kobaltkohlenstoffdiagramms[15]), insbesondere um die Festlegung der Grenzen der fraglichen



Felder. Den Verlauf des isothermen Aufbaues zeigt nebenstehende Figur und Tab. 4. Bei 710° C wurden unterhalb 0,05% C 3 Punkte gefaßt, aus denen sich die Breite des Mischkristallfeldes und die des Existenzbereiches der Phasen: Co neben ($Co.Co_3C$) ablesen lassen. So ergibt sich bei 710° C die Breite des Kobaltfeldes (Kobalt neben verdünnten Mischkristallen) zu 0,025% C, und die Breite des Mischkristallfeldes zu 0,05% C, was in recht guter Uebereinstimmung steht mit den Ergebnissen von R. Schenck und H. Klas. Der Abfall in dem Kurvenzug am Ende (s. Zeichnung) ist durch den Zerfall der Mischkristallphase vor Erreichung der Karbidlinie zu erklären.

Bei weiterer Kohlung findet nur mehr Kohlenstoffabscheidung statt. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, daß das Arbeiten mit so kleinen Kohlenstoffmengen, wie es hier notwendig war, mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist. Diese liegen begründet in der Fehlergrenze der Methanwasserstoffanalysen (0,1% CH_4) und in dem unvermeidlichen „toten Raum".

Die Zementierung des Kobalts war noch in einer weiteren Richtung zu untersuchen. Wenn man Eisen zementiert, das in Magnesiumoxyd fein verteilt ist, so findet man qualitativ keine Beeinflussung des Zementierungsvorganges. Quantitativ jedoch ergibt sich eine ganz erhebliche Verschiebung[14]). Dieser Einfluß tritt immer dann auf, wenn zur Bildung eines Karbides mehr als ein Metallatom notwendig ist. Es wurden so bei den Karbiden Fe_3C und W_5C_2 äußerst starke Beeinflussungen gefunden, dagegen gar keine beim WC. Dieser Verdünnungseffekt, der sich als eine sterische Hinderung auffassen läßt, sollte nun auch beim Co_3C nachgewiesen werden, da hier ja drei Kobaltatome zusammentreten müssen zur Bildung des Karbides. Die Verhältnisse liegen nun aber beim Kobalt besonders ungünstig. Wie schon gezeigt wurde, ist die Breite des Mischkristallfeldes außerordentlich gering (S. Co—C Diagramm!). Die Verschiebung der Grenze des Mischkristallfeldes zu niedrigeren C—Konzentrationen ist aber der messbare Aus-



druck des Verdünnungseffektes. So gelangt man in einen Bereich von Kohlenstoffkonzentrationen, der der Messung nur äußerst schwer zugänglich ist. Dazu kommt noch, daß durch die große Verdünnung (1 Co auf 10 MgO) die Menge Kobalt im Bodenkörper auf etwa 1 10 herabgemindert wird, sodaß bei der sehr großen Einwage von 5 g sich der erwartete Einfluß im Bereich von 0,25 mg C zeigen muß. Obschon nur in diesem engen Bereich ein Einfluß nachweisbar sein kann, ist er in einem bescheidenen Ausmaß aufgefunden worden, wie Abb. zeigt. Besonders zu bemerken ist, daß es trotz wiederholter Versuche mit Gasen, die methanärmer waren als der Karbidlinie entspricht und methanreicher als es der Metall-verdünnte Mischkristall-Linie entspricht, es nicht möglich war, eine Kohlung nachzuweisen. Wenn auch diese Ver-

suche den Verdünnungseffekt nicht so überzeugend demonstrieren können wie die Versuche bei Eisen und Wolfram, so sind sie doch als kleiner Beitrag dazu brauchbar.

IV. Gelegenheitsbeobachtungen.

1. Bei der Herstellung der Bodenkörper zu den zuletzt beschriebenen Versuchen (Co + MgO) wurde des öfteren Kobaltformiat verwendet. Da nun ganz reines Kobaltformiat nur durch Lösen von reinem Kobaltmetall (aus $Co(NO_3)_2$ pro-Anal. Merck) in reiner Ameisensäure hergestellt werden konnte, wurde nach einm Verfahren gesucht, das bequemer unter Ausschluß von unerwünschten Beimengungen zum Kobaltformiat führt. Das aufgefundene Verfahren verläuft folgendermaßen. Einige Gramm Kobaltnitrat werden im eigenen Kristallwasser geschmolzen. Zu der nicht zu warmen Flüssigkeit gibt man einen ziemlich großen Ueberschuß an konz. Ameisensäure. Nach einer längeren Wartezeit (5 Min.) beginnt eine äußerst stürmische Reaktion, die unter fast plötzlicher Entwicklung großer Mengen von NO_2 und CO_2 verläuft. Es empfiehlt sich deshalb, selbst kleine Mengen Formiat nur in großen Porzellanschalen herzustellen. Man kann die Reaktion auch durch leichtes Anwärmen in Gang bringen. Nach Beendigung der Reaktion hat sich auf dem Boden der Schale das fertige Formiat abgeschieden, das man dann leicht absaugen und von überschüssiger Säure reinigen kann. Die Reaktion ist wohl so zu formulieren, daß Ameisensäure als Aldehyd das Nitrat zu Nitrit reduziert, und daß dann weitere Ameisensäure die salpetrige Säure austreibt.

$$Co(NO_3)_2 + 2HCOOH = Co(NO_2)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$
$$Co(NO_2)_2 + 2HCOOH = Co(HCOO)_2 + NO_2 + NO + H_2O$$

$$Co(NO_3)_2 + 4HCOOH = Co(HCOO)_2 + 2CO_2 + NO_2 + NO + 3H_2O$$

Nach den Gleichungen müßte, sobald die Reaktion in Gang kommt, eine — wenn auch geringe — Gasentwicklung sichtbar werden. Wie schon erwähnt, erfolgt zuerst längere Zeit keine sichtbare Veränderung der Reaktionsflüssigkeit. Es ist unwahrscheinlich, daß in dieser (Induktions-) Zeit die Flüssigkeit unverändert bleibt. Man darf aber nur Reaktionen annehmen, die ohne Gasentwicklung verlaufen und trotzdem den Umsetzungsgleichungen entsprechen. Nach Ephraim[22]) sind die Nitrite der Schwermetalle ohne gleichzeitigen Eintritt von Neutralteilen ins Molekül überhaupt nicht darstellbar. Alles dies zusammengenommen legt das intermediäre Auftreten eines Komplexes nahe, eines Komplexes, in den die Reaktionsprodukte nach den Erfahrungen der Komplexchemie

[22]) Ephraim, anorg. Chemie 1929 S. 253.

eingehen. Es käme da ein Karbonato oder Bikarbonatokomplex in Frage z. B.

$[Co(NO_3)_2(CO_3)_2]H_4$ oder $[Co(NO_2)_2(HCO_3)_2(H_2O)_2]H_2$

Der Reaktionsmechanismus wäre dann so, daß Ameisensäure: H_2CO_2 von NO_3 ein Sauerstoffatom aufnähme und gleichzeitig als Karbonato- oder Bikarbonato-Rest in den Komplex eintritt. Daraus ergibt sich zwangsläufig eine Kobalto- und nicht eine Kobalti-Verbindung. Genaue Vorbilder hierzu sind nicht bekannt, doch sind Oxalato und Dichlorodinitritokomplexe angenähert ähnlicher Art beschrieben. Der genannte Komplex würde dann durch überschüssige Säure oder durch die Reaktionswärme, wie beobachtet, stürmisch zerfallen.

Ein auf solche Weise hergestelltes Kobaltformiat, was durch gutes Absaugen getrocknet war, ergab auf Grund einer Kobaltbestimmung das Molekulargewicht von 189,10 anstelle von 185,01. Dieser recht bedeutende Fehler (2,16%) läßt sich jedoch durch unvollständiges Trocknen genügend begründen. Um ein anderes Molekulargewicht anzunehmen, reicht der Fehler nicht aus.

Es war nun naheliegend, diese Reaktion auch auf andere Metalle zu übertragen. Sie wurde so mit Erfolg durchgeführt bei den Nitraten von Nickel, Eisen (III), Chrom, Kupfer und Aluminium. Bei den zuletzt erwähnten Metallen ist besonders darauf hinzuweisen, daß nach den gemachten Beobachtungen ein Teil der Reaktionen explosionsartig verlaufen kann. Es ist dies besonders der Fall bei Nickel und Chrom. Beim Aluminium war Erwärmen vor und während der Reaktion nötig. So läßt sich wahrscheinlich in jedem Falle durch Wahl der geeigneten Versuchsbedingungen (Konzentration und Temperatur) ein ruhiger Ablauf der Reaktion herbeiführen. Doch liegt ein besonderer Vorteil größerer Konzentrationen darin, daß man ziemlich quantitativ kristallisierte Produkte erhält.

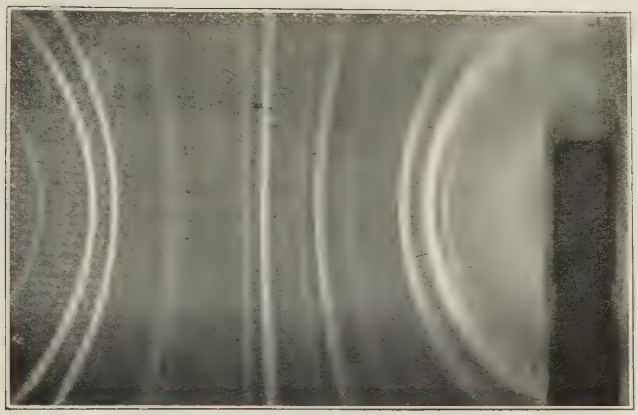
2. Einige Produkte, die durch die soeben beschriebene Umsetzung erhalten wurden, verwitterten an der Luft in wenigen Tagen vollständig. Aeußerlich war das daran zu erkennen, daß sich das Aussehen vollständig änderte und weiter daran, daß die Präparate dauernd einen intensiven Geruch nach Ameisensäure verbreiteten. Besonders war das der Fall bei den Formiaten von Kupfer und Eisen. Das Verwitterungsprodukt des Eisenformiates wurde einer etwas eingehenderen Prüfung unterzogen und führte zu einigen mitteilenswerten Ergebnissen.

Nach Beendigung der Ferrinitrat-Formiat-Umsetzung hatte sich aus der Reaktionsflüssigkeit eine größere Menge Kristalle ausgeschieden. Nach einiger Zeit erstarrte die ganze

Reaktionsmasse (Kristalle und Mutterlauge) zu einem steinartigen, dunkelbraunroten amorphen Körper. Dieser Vorgang ist in der Literatur[23]) beschrieben, sodaß man annehmen darf, daß diese Masse, — für die die von Hampshire u. Pratt[23]) gegebene Beschreibung: Tiefkupferrot — ausgezeichnet paßt, — das beschriebene basische Formiat ist. Es geht aber nicht um dieses bekannte und beschriebene Formiat, sondern um sein Verwitterungsprodukt. Läßt man die braunrote Masse einige Tage an der Luft stehen, so zerfällt sie zu einem blaßorange gefärbten Pulver. Uebergießt man dieses mit destilliertem Wasser — ev. unter kurzem Umrühren — so entsteht je nach der Menge zugegebenen Pulvers über Nacht, bei älteren Pulvern in einer Stunde, ein Sol oder ein gelatinöses Gel. Dieses Gel zeigt in einigen Fällen die Eigenschaft der Thixotropie[24]) d. h. der isothermen Sol-Gel-Umwandlung. Es scheint die Thixotropie nur in einem gewissen Alterungsstadium aufzutreten, was ja durchaus verständlich ist, weil nur schwach elektrolythaltige Gele diese Erscheinung zeigen. Bei größerer Alterung ist der letzte Rest Formiat verwittert und so der Elektrolyt beseitigt. Das ganze Verhalten des blaßorangen Pulver läßt vermuten, daß ein etwas wasserhaltiges reversibles Gel vorliegt. Ob das Präparat auch Strömungsdoppelbrechung nach Freundlich[25]) zeigt, wurde nicht untersucht.

3. Eine weitere Nebenerscheinung erstreckte sich auf eine merkwürdige Bildungsform des metallischen Rhodiums. Entzündet man Rhodiumchloropupureonitrat durch eine kleine Gasflamme, so zersetzt es sich allmählich, von der Entzündungsstelle ausgehend, unter starker Rauchentwicklung. Das Produkt dieser Umsetzung ist reines Rhodiummetall[26]). Dieses scheidet sich aber nicht, wie zu erwarten, als Pulver oder als gesinterte Masse ab, sondern es beginnt aus der Reaktionsmasse herauszuwachsen in einer bestimmten, nicht genau senkrechten Richtung. So entsteht aus jeder Reaktionsmenge ein zusammenhängender Schopf (oder ein Büschel) von äußerst spröden Metallfäden. Beinahe jede Berührung bricht Teile aus diesen Büscheln heraus. Es war nun naheliegend, auf Grund dieses einseitig orientierten Wachstums an die Bildung von Haarkristallen zu denken, die sich recht einfach durch ihr charakteristisches Röntgenbild erkennen lassen. Erstaunlicherweise zeigte eine Aufnahme — Cu—K—Strahlung Siemens Drehkamera — eines mit vieler Mühe heraus präparierten Rhodium-Büschelns die erwartete Struktur nicht.

[23]) Gmelin, Bd. Eisen 59. B. 3. (519).
[24]) Gmelin, 8. Aufl. Eisen 59. B. 1 S. 106.
[25]) Freundlich, Kolloid Zt. *46* (1928) 289.
[26]) Mitt. der Fa. Heraeus, Hanau.



Ganz gegen alle Erwartung zeigten sich stark verwaschene, nach den Rändern sich erheblich verbreiternde Interferenzen. Die Büschel bestanden also aus allerkleinsten Kristalliten. Das gibt dann auch die Erklärung für die so große Sprödigkeit. Bei genauem Zusehen läßt sich einwandfrei eine geringe Aufspaltung aller Spektrallinien feststellen. Auf Grund der Ergebnisse von F. Ebert[27]) bei der Aufspaltung von Debyeringen bei Graphit und Aluminium könnte man annehmen, daß „die beobachteten Aufspaltungen durch besondere, bevorzugte Partikellagen im Untersuchungsobjekt" hervorgerufen werden. Dieser Effekt könnte bei einer Aufnahme mit der Drehkamera jedoch von einer geringeren Excentrizität des Präparates herrühren (bei einem wenn auch noch so kleinen Büschel ist ja immer ein Teil exzentrisch).

4. Zur Kontrolle der Kohlenstoffaufnahme bei den Palladiumpräparaten wurden die Präparate nach Beendigung eines Versuches zur Wägung gebracht. Nun wurde durch Wägung einmal eine weit größere Gewichtszunahme ermittelt als den Gleichgewichtsmessungen entsprach. Das erste Präparat zeigte keinen unerklärlichen Gewichtsüberschuß, das zweite einen solchen von 256.2 mg. Zum Verständnis der Tatsache, daß einmal eine Gewichtszunahme stattfindet und einmal nicht, muß folgendes erklärt werden. Das erste Präparat war von 750° auf 20° C durch gänzliches Ausschalten des Ubbelohde-Ofens abgekühlt worden. Das zweite war aus besonderen Gründen noch 3 Tage um 100° C gehalten und dann ausgeschaltet worden. Beide Präparate hatten dauernd mit Hg—Manometern in Verbindung gestanden, das zweite Präparat nach dem Abkühlen noch einige Wochen im Hochvakuum. Es konnte für die Gewichtszunahme kein anderer Einfluß ausfindig gemacht werden als die Einwirkung des Quecksilberdampfes im Vakuum bei tiefen Temperaturen. Das hätte aber zur Voraussetzung, daß Palladium leicht zur Bil-

[27]) F. Ebert, Dissert. Greifswald 1925.

dung eine Amalgames befähigt sei (wie Gold), und daß Quecksilber in dem Bodenkörper nachgewiesen würde. In den Handbüchern waren Angaben über eine Amalgamierung von Palladium nicht vorhanden. Deshalb wurde eine kleine Menge Quecksilber mit wenig Palladiumpulver geschüttelt. Das Palladiumpulver wurde sofort vom Quecksilber benetzt und verteilte sich so gleichmäßig auf der Oberfläche des Quecksilbers, daß selbst von der Unterseite des Reagenzglases der Metallglanz des Quecksilbers nicht mehr zu sehen war. Daraufhin wurde das Reagenzglas mit einer kleinen Flamme erwärmt, worauf sich in kürzester Zeit beim Schütteln an dem kälteren Teil des Reagenzglases ein dicker, spiegelnder Ueberzug bildete. Eine Zusammenstellung[28]) älterer Literatur (1903) über Metallegierungen enthält zwei Hinweise auf das System Pd—Hg (P. Casamajor[29]) und Horsford[30]) Ihre Beobachtungen sind jedoch nicht in die Handbücher übergegangen. Die Angaben von Casamajor über Palladiumamalgam sind überdies äußerst dürftig und finden sich neben Mitteilungen über Amalgame, deren Existenz unwahrscheinlich ist, z. B. von Eisen und Nickel. E. Palmaer[31]), die neuerdings derartige „Amalgame" untersuchte, fand bei Präparaten, die auf verschiedene Weise hergestellt waren, daß z. B. bei Eisen das „Amalgam" aus einer Aufschlemmung von α—Eisen in Quecksilber bestand. Aehnliches ergab die Untersuchung von Nickel-„amalgam". Die wahren Löslichkeiten betragen 0,00007 und 0,00014 Gewichtsprozent. Die Arbeit von Horsford war mir nicht zugänglich.

Wenn auch die Bildung eines Palladiumamalgames hiernach nicht neu ist, so ist die Fähigkeit des Palladiums, bei etwas erhöhter Temperatur (oder in der Kälte?) Quecksilberdampf zu absorbieren, wohl noch nicht bekannt. Daß das Palladium aus Versuch 2 wirklich Quecksilber enthielt, konnte durch Glühen im Glührohrchen nachgewiesen werden. Es bildete sich ein Anflug von Quecksilber, der unter der Lupe deutlich als aus Quecksilbertröpfchen bestehend erkannt wurde.

An dieser Stelle sei besonders darauf hingewiesen, daß das zur Röntgenaufnahme verwendete gekohlte Palladium kein Quecksilber enthielt.

V. Versuchseinzelheiten, Herstellung der Bodenkörper, Tabellen.

In den Kapiteln, welche die Versuchsergebnisse umfassen, sind nur die Tatsachen gebracht, die jedes Mal zum Verständnis der Ergebnisse unerläßlich notwendig sind. Darüber hin-

[28]) M. Sack, Zt. f. anorg. Chem. *35* (1903) 249.
[29]) P. Casamajor, The Chemical News *34* (1876) 35.
[30]) Horsford Sill Amer. Journ. of Science *(2)* 13. (52) 305.
[31]) E. Palmaer, Zt. f. Elektroch. *38* (1932) 70.

aus ist es notwendig, über die Herstellung und Herkunft der untersuchten Stoffe einige Angaben zu machen und über Besonderheiten des Versuchsverfahrens zu berichten.

An erster Stelle ist da zu berichten über die Herstellung der fein verteilten Metallpräparate, die für die Gleichgewichtsuntersuchungen verwendet wurden. Das Verfahren war im allgemeinen so, daß Oxyde oder Salze der betreffenden Metalle im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert und nach dem Einbau in die Gleichgewichtsapparatur noch einige Male nachreduziert wurden. Eine Sonderstellung nahm das Präparat: Co+10MgO ein.

Das Ausgangsmaterial für Palladium war Palladiumnitrat von Heraeus. Das Nitrat wurde vorsichtig entwässert, dann stärker erhitzt und zum Schluß an der Luft geglüht. Das entstandene Oxyd gelangte in den Sauerstoffstrom, wo es nochmal höheren Temperaturen ausgesetzt wurde, zur vollständigen Zerstörung der Nitrate. Darauf wurde die Temperatur gesenkt bis in einen Bereich, wo der Sauerstoffdruck des PdO erheblich unter einer Atmosphäre liegt, damit eine quantitative Bestimmung des Palladiums auf Grund eines definierten Oxydes ermöglicht würde. Dies war deshalb notwendig, weil das aus dem Oxyd entstehende Palladiummetall nach der Reduktion mit Wasserstoff bekanntlich große Mengen H_2 enthält, die an der Luft sofort verbrennen. Das Gewicht des reduzierten Metalls wurde zur Kontrolle immer mitbestimmt, doch lag es auf Grund des Wassergehaltes immer etwas höher als aus Oxyd berechnet war, z. B.

2,0722 g Pd aus PdO durch Rechnung
2,0961 g Pd durch direkte Wägung

Völlig einwandfreie Werte erhält man jedoch nur durch Abpumpen des Wasserstoffes nach der Reduktion aus Oxyd oder durch Abpumpen des Sauerstoffes direkt aus dem Oxyd bei etwa 700° C.

Die Herstellung der Rhodiumpräparate ist unter IV. 3. beschrieben. Hinzuzufügen ist vielleicht noch, daß die entstandenen Büschel zerrieben und einige Male mit Wasserstoff nachreduziert wurden.

Beim Platin war Ausgangsmaterial kristallisiertes Platinchlorid Heraeus. Die Herstellung des Platinmetalls ist ähnlich der Herstellung der Palladiumpräparate. Ein Unterschied liegt darin begründet, daß Platin nach der Reduktion von Chlorid unter den gleichen Bedingungen wie Palladium einwandfrei zur Wägung zu bringen ist.

Ein ganz reines Kobaltmetallpulver läßt sich herstellen durch Verglühen von Nitrat pro Anal. Merck zu Oxyd und nachheriges Reduzieren im Wasserstoff. Der einzige Bodenkörper, der eine stärker abweichende Herstellung aufweist, ist: Co 10MgO. Hier handelt es

sich darum, eine möglichst homogene Verteilung der Metallatome im Magnesiumoxyd zu erreichen. Da dieselbe Aufgabe schon in früheren Arbeiten des hiesigen Instituts gelöst worden ist, konnte das bereits erprobte Verfahren[14]) angewandt werden. Es besteht darin, daß die im gewünschten Verhältnis gemischten Formiate in einer gesättigten Lösung in eine hoch erhitzte Platinschale gespritzt werden. Das entstandene Pulver wird dann im elektrischen Ofen erhitzt und im Sauerstoffstrom konstant geglüht. Der Kobaltgehalt wird in einem so konstant geglühten Anteil bestimmt. (Nach dem ausgezeichneten Verfahren von Spacu und Dick[32]). Das Präparat ist durch seine feine Verteilung in hohem Maße pyrophor und hält, wenn es einmal oxydiert ist, seinen Sauerstoff äußerst fest. Deshalb war es nötig, sehr oft nachzureduzieren, damit während des Versuches bestimmt kein Sauerstoff aus dem Präparat abgegeben werden konnte. Dieses Ziel war mit 60-mal Nachreduzieren erreicht.

Zu der Bestimmung der Wasserstoffabsorption von gekohltem Palladium ist noch zu sagen, daß die Eichung des Reaktionsraumes bei der Versuchstemperatur (52° C) mit Methan vorgenommen wurde. Es ist einleuchtend, daß für den Zweck der Eichung nur sauerstoffreie Gase in Frage kommen. Wasserstoff selbst scheidet natürlich auch aus. Da die Beschaffung gereinigten Stickstoffs größere Mühe verursacht, jedoch ganz reines Methan von den Versuchen her zur Verfügung stand, wurde dieses verwendet. Das läßt sich dadurch rechtfertigen, daß gekohltes Palladium selbst bei 750° mit Methan fast keine Umsetzung mehr ergibt, daß also eine Umsetzung bei 50° C nicht mehr in Frage kommen kann. In der Tat ist durch die gute Uebereinstimmung der Absorptionsmessung mit den Werten von Hoitsema der Beweis für die Zulässigkeit der Methaneichung erbracht.

VI. Zusammenfassung.

1. Es wurden Kohlungsversuche angestellt bei Palladium, Rhodium und Platin.

a) Palladium zeigt eine begrenzte Kohlenstoffaufnahme, die die Existenz eines Karbides Pd_5C_2 möglich erscheinen läßt. Die Röntgenaufnahme zeigt nach der Kohlung ein stark verändertes Bild. Das Kohlungsprodukt löst Wasserstoff wie reines Metall.

b) Rhodium zeigt unbegrenzte Kohlenstoffaufnahme, das Röntgenbild eine Kristallverkleinerung.

c) Reines Platin ist gegen Methan nahezu völlig inaktiv. Auch mit Hilfe der Röntgenanalyse ließ sich der Nachweis einer Kohlung nicht erbringen.

[32]) Spacu u. Dick, Zt. f. analyt. Chem. *71* (1927) 97.

2. Die isotherme Kohlung von Kobalt mit Methan ergab die Bestätigung des Kobalt-Kohlenstoff-Diagramms bei tieferen Temperaturen. Magnesiumoxyd hat den vermuteten Verdünnungseffekt.

3. Es wurde eine Reaktion aufgefunden, die von Metallnitraten und Ameisensäure zu den Formiaten führt.

4. Aus Ferriformiat entsteht ein Verwitterungsprodukt, das merkwürdige kolloidchemische Eigenschaften zeigt.

5. Die untersuchten Rhodiumhaare sind keine Haarkristalle.

6. Palladium absorbiert bei etwas erhöhter Temperatur Quecksilberdampf und bildet ein Amalgam.

Es ist mir ein aufrichtiges Bedürfnis, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. R. Schenck meinen ergebenen Dank auszusprechen für das warme Interesse, das er der vorliegenden Arbeit entgegenbrachte und die vielseitige Förderung und Anregung, die er mir zuteil werden ließ.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die großzügige Bereitstellung der Mittel zu diesen Untersuchungen.

Weiterhin drängt es mich, den (damaligen) Assistenten des Herrn Geheimrat Schenck zu danken für ihre Hilfsbereitschaft; Herrn Privatdozent Dr. Brinkmann, der mich in die Röntgenkunde einführte und den Herren Dr. Dingmann und Dr. Kurzen, deren Erfahrungen mir sehr wertvoll waren.

Tabelle 2 A.

Palladium (Versuch 1)

750° C.

Einwage: 2,7022 g Pd. Schiffchen: Al_2O_3 geschmolzen.

Nr.	Zusammensetzung des aufgegeb. Gases in %	Einwirkg.-dauer des Gases i. Tg.	Gase im Gleichgewicht: Druck korr.	H_2-Vol.%	CH_4-Vol.%	% im Mittel	C-Gehalt d. Bodenkörpers
1	38,66% CH_4 61,34 „ H_2	2	760	90,99	9,01		0,57
2	100 0 „ CH_4	3	760	91,68	8,32	8,69 „ CH_4	1 68
3	100,0 „ CH_4	1	760	91,33	8,67	91,31 „ H_2	2.81
4	100 0 „ CH_4	2	760	91,23	8 77		3,96
5	100,0 % CH_4	4	760	84,93	15,07		4,94
6	14,69 „ CH_4 85,31 „ H_2	10	760	86,79	13,21		4,98
7	37,57 „ CH_4 62,43 „ H_2	14	760	87,20	12,80		5,44

Nach Beendigung des Versuches wurde unter Wasserstoff erkalten gelassen, dann Hochvakuum gepumpt, darauf das ausgebaute Präparat der Röntgenanalyse unterworfen.

Tabelle 2 B.

Palladium (Versuch 2)

750° C.

Einwage: 1,5229 g Pd. Schiffchen: Al_2O_3 geschmolzen.

Nr.	Zusammensetzung des aufgegeb Gases in %	Einwirkg-dauer des Gases i. Tg	Gase im Gleichgewicht			% im Mittel	C-Gehalt d. Bodenkörpers
			Druck korr.	H_2-Vol.%	CH_4-Vol.%		
1	41,78% CH_4 58,22 „ H_2	1	760	91,30	8,70		0,558
2	100,0 „ CH_4	6	760	91,25	8,75		1,547
3	100,0 „ CH_4	5	760	91,38	8,62	8 65 „ CH_4	2,574
4	100,0 „ CH_4	1	760	91,19	8,81	91,35 „ H_2	3,677
5	55,65 „ CH_4 44,35 „ H_2	2	750	91 61	8,39		4,317
6	21,71 „ CH_4 78,29 „ H_2	4	760	86,91	13,09		4,483
7	13,53 „ CH_4 86,47 „ H_2	4	760	86,68	13,32		4,484
8	24,80 „ CH_4 75,20 „ H_2	7	750	82,64	17,36		4,615
9	28,10 „ CH_4 71,90 „ H_2	6	760	78,37	21,63		4,744
10	27,05 „ CH_4 72,95 „ H_2	15	760	80,00	20,00		4,879

Tabelle 3 A.

Rhodium (Versuch a)

750° C.

Einwage: 1,1803 g Rh. Schiffchen: Al_2O_3 geschmolzen.

1	100,0 „ CH_4	2	760	91,10	8,90		2,06
2	100.0 „ CH_4	2	760	90,94	9,06		4,12
3	100,0 „ CH_4	2	760	90,54	9,46		5,87
4	83,08 „ CH_4 16,92 „ H_2	2	760	90,57	9,43	9,37% CH_4 90,54 „ H_2	7,44
5	73,07 „ CH_4 26,93 „ H_2	2	760	90,51	9,49		8,83
6	100,0 „ CH_4	2	760	90,48	9,52		10,47
7	100,0 „ CH_4	2	760	90,35	9,65		12,14
8	100,0 „ CH_4	1	760	90,62	9 38		13,82
9	100,0 „ CH_4	1	760	90,63	9,37		15,41

10 Die weitere Kohlung erfolgte ohne Messung der Gleichgewichtslage nach der Gewichtszunahme des Präparates bis zu einem Gehalt von 50,08% C.

Tabelle 3 B.

Rhodium (Versuch b)

750° C.

Einwage: 1,8706 g Rh. Schiffchen: Al_2O_3 geschmolzen.

1	100.0 % CH_4	3	760	90,81	9,19		1,15
2	100,0 „ CH_4	2	760	90.86	9,14		2 48
3	100,0 „ CH_4	2	760	90.70	9,30		3,62

Tabelle 4 A.

Kobalt rein

710° C.

Einwage: 3,4765 g Pd. Schiffchen: Al_2O_3 geschmolzen.

Nr.	Zusammensetzung des aufgegeb. Gases in %	Einwirkg.-dauer des Gases i. Tg.	Gase im Gleichgewicht			% im Mittel	C-Gehalt d. Bodenkörpers
			Druck korr.	H_2-Vol.%	CH_4-Vol.%		
1	13,46% CH_4 86,54 „ H_2	1	760	88,60	11,40		0,025
2	13,96 „ CH_4 86,04 „ H_2	1,5	760	86,41	13,59		0,029
3	15,10 „ CH_4 84,90 „ H_2	1	760	87,08	12,92		0,060

Tabelle 4 B.

Kobalt mit Magnesiumoxyd (Co+10MgO)

710° C.

Einwage: 4,2745 g (Co+10MgO), davon 0,4744 g Co

1	14,59% CH_4 85,41 „ H_2	10	760	85,58	14,42		0,022

Lebenslauf.

Am 30. Juni 1908 wurde ich, Norbert G. Schmahl zu Trier geboren als Sohn des damaligen Regierungsassessors, heutigen Oberregierungsrats Dr. Gottfried Schmahl, Rittmeister d. L. a. D. Im Jahre 1911 siedelten meine Eltern nach Münster über. Von Ostern 1914 bis Ostern 1918 besuchte ich die Kreuzschule (Volksschule), von 1918 — 1927 das städtische Realgymnasium, wo ich am 1. März 1927 das Zeugnis der Reife erhielt. Anschließend widmete ich mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Münster und Wien. Am 30. Juli 1929 bestand ich zu Münster das erste und am 30. Juli 1930 das zweite chemische Verbandsexamen. Von Dezember 1930 an arbeitete ich unter Leitung von Herrn Geh. Regierungsrat Professor Dr. Dr. h. c. Dr. h. c. R. Schenck an vorliegender Arbeit.